

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

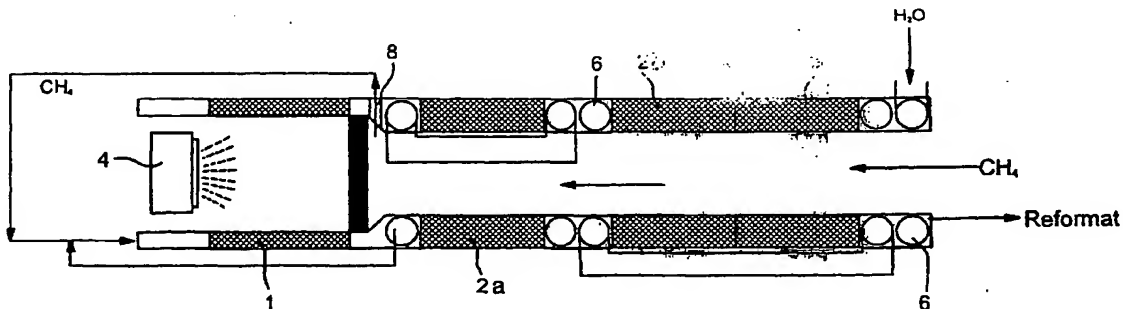
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/080505 A1

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : 3/58, 3/38	C01B 3/48,	202 11 546.1 102 40 953.6	12. Juli 2002 (12.07.2002) 2. September 2002 (02.09.2002)	DE DE
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/DE03/00968	(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): VISSMANN WERKE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Viessmannstrasse 1, 35107 Allendorf (DE). SUED-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 Muenchen (DE).		
(22) Internationales Anmeldedatum:	24. März 2003 (24.03.2003)			
(25) Einreichungssprache:	Deutsch	(72) Erfinder; und		
(26) Veröffentlichungssprache:	Deutsch	(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZARTENAR, Nicolas [DE/DE]; Asternweg 3, 35091 Coelbe (DE). BRITZ, Peter [DE/DE]; In der Hute 1, 35108 Allendorf (DE). WAN-NINGER, Klaus [DE/DE]; Am Eglsee 2, 83059 Kolbermoor (DE).		
(30) Angaben zur Priorität:	102 13 326.3 25. März 2002 (25.03.2002) DE			

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR THE GENERATION OF HYDROGEN

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF



(57) Abstract: The invention relates to a device for the generation of hydrogen, comprising a. a heated steam reformation stage (1), with a reformer catalyst for the conversion of gaseous or vaporisable hydrocarbons and water into hydrogen, carbon monoxide and further reformation products, b. at least one stage (2a, 2b), arranged after the steam reformation stage (1), for the catalytic conversion of the mixture of hydrogen, carbon monoxide and excess steam emanating from the steam reformation stage (shift step) and c. a fine purification stage (3) after the conversion stage(s) (2a, 2b) for the catalytic reduction of the residual carbon monoxide content in the conversion products. The invention is characterised in that the conversion stage(s) (2a, 2b) and the fine purification stage (3) are each embodied as hollow bodies with an annular chamber for housing the corresponding catalyst. The annular chamber of the (first) conversion stage connects directly to the annular chamber of the steam reformation stage (1) and the annular chamber of the fine purification stage (3) directly connects to the annular chamber of the (last) conversion stage to form a complete annular chamber over all the stages (1, 2, 2a, 3).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, enthaltend a. eine beheizte Dampfreformierstufe (1), mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte; b. mindestens eine der Dampfreformierstufe (1) nachgeschaltete Stufe (2a, 2b) zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Skift-Stufe); und c. eine der (den) Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe (3) zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) und die Feinreinigungsstufe (3) ebenfalls als Hohlkörper mit einem Ringraum zur Aufnahme der entsprechenden Katalysatoren ausgebildet sind. Vorzugsweise schließt der Ringraum der (ersten) Konvertierungsstufe unmittelbar an den Ringraum der Dampfreformierstufe (1) und der Ringraum der Feinreinigungsstufe (3) unmittelbar an den Ringraum der (letzten) Konvertierungsstufe unter Ausbildung eines über alle Stufen (1, 2, 2a, 3) durchgehenden Ringraumes an.



(74) **Anwalt: WOLF, Michael;** An der Mainbruecke 16, 63456 Hanau (DE).

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

PATENTANMELDUNGVorrichtung zur Erzeugung von WasserstoffBeschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, mit einer Dampfreformierstufe, mindestens einer Konvertierungsstufe und einer Feinreinigungsstufe.

Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise aus der DE 100 57 537 A1 bekannt. Im Verbund mit beispielsweise einer Polymermembran-(PEM)-Brennstoffzelle dient sie zur Strom- und Wärmeerzeugung, wobei der in der Reformierstufe aus gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen erhaltene Wasserstoff in der Brennstoffzelle auf bekannte Weise umgesetzt wird. Derartige Anlagen werden sowohl im stationären Bereich als auch mobil (bei Kraftfahrzeugen) eingesetzt.

Der Reformierstufe sind zur Gasreinigung in der Regel mehrere Katalysatorstufen nachgeschaltet, die bei unterschiedlichen Temperaturniveaus die Konzentration des für die Brennstoffzelle schädlichen Kohlenmonoxids verringern. Beispielsweise folgt bei einer bekannten Ausführungsform der Reformierstufe eine sogenannte Hochtemperatur-Konvertierungsstufe (Hochtemperatur-Shiftstufe; HTS-Stufe), die bei einem Temperaturniveau von etwa 350 bis 400°C für eine erhebliche Reduktion der Kohlenmonoxidkonzentration sorgt. Die Shift-Reaktion ist eine exotherme Gleichgewichtsreaktion, weshalb bei den Temperaturen der Hochtemperatur-Shiftstufe noch eine gewisse Konzentration an Kohlenmonoxid im Gasgemisch vorhanden ist. Eine weitere Verminderung der Kohlenmonoxidkonzentration kann nachfolgend in einer sogenannten Niedertemperatur-Konvertierungsstufe (Niedertemperatur-Shiftstufe; LTS-Stufe) bei einer Temperatur um 200°C erfolgen. Um den Kohlenmonoxidgehalt auf ein für die Brennstoffzelle geeignetes Maß zu reduzieren, wird üblicherweise noch eine Feinreinigungsstufe nachgeschaltet, in der der restliche Kohlenmonoxidgehalt (a) durch eine selektive Oxidation (SelOx-Stufe) oder (b) eine selektive Methanisierung auf einen Wert von < 100 ppm herabgesetzt wird.

Die in der Hochtemperatur-, Niedertemperatur- und Feinreinigungsstufe eingesetzten Trägerkatalysatoren, zwischen denen zur Einstellung des erforderlichen Temperaturbereichs Wärmetauscher angeordnet sein können, sind bei den bisher verwendeten Gas erzeugungssystemen als vollzylindrische Wabenkörper ausgebildet, die in Längsrichtung vom Reformergas bzw. von den in der Shiftstufe bzw. in der Feinreinigungsstufe erzeugten Gasen durchströmt werden.

Die EP 0 913 357 A1 beschreibt eine Reformiervorrichtung mit einer Katalysatoreinheit, die in der Lage ist, Wasserstoff aus einem Reaktantengemisch, welches eine organische Verbindung oder Kohlenmonoxid enthält, zu erzeugen, sowie mit einer elektrischen Heizvorrichtung. Die Katalysatoreinheit ist als volle Wabenstruktur ausgebildet und kann für die Dampfreformierung, für die partielle Oxidation und Zersetzung und/oder für die Kohlenmonoxid-Shift-Reaktion und/oder für die selektive Oxidation von Kohlenmonoxid verwendet werden.

Die DE 199 21 420 A1 beschreibt einen Primärreformer zum Einsatz bei der Methanol-, Ammoniak- oder Wasserstoffgewinnung unter Einsatz einer Rohrbeheizung. Der Reformer kann als Doppelrohr mit konzentrischer Anordnung von Dampf-/Feedrohr, Zuführung eines Oxidationsträgers und Abführung des reformierten Synthesegases ausgebildet sein. Es ist lediglich eine einstufiger Primärreformer zur Durchführung von endothermen Reaktionen ohne nachgeschaltete Vorrichtungen zur Durchführung von exothermen Reaktionen beschrieben.

Aus der DE 197 21 630 C1 ist eine Vorrichtung zur Reformierung von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Edukten mit einem Reformierreaktor, der zumindest teilweise Metallwabenkörper mit einer Katalysatorbeschichtung enthält, bekannt. Ein Strahlungsbrenner umschließt den aus einem inneren Rohrreaktor und einem diesen in einem Abstand umschließenden Ringspaltreaktor bestehenden zweiteiligen Reformierreaktor, wobei das Rauchgas im Spalt zwischen dem inneren Rohrreaktor und dem Ringspaltreaktor im Gegenstrom zum Eduktgas im Rohrreaktor geführt wird. Es handelt sich hierbei nur um eine einstufige Vorrichtung zur Durchführung ei-

ner endothermen Reformierreaktion. Über nachgeschaltete exotherme Stufen finden sich keine Hinweise.

Aus der DE 101 09 983 A1 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Umsetzung flüssiger, dampfförmiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Wasser bzw. Wasserdampf oder Luft bzw. Sauerstoff zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Synthesegases für den Einsatz in Brennstoffzellen bekannt, wobei die chemische Umsetzung der Edukte an der Oberfläche eines elektrisch beheizbaren Materials erfolgt. Die Umsetzung erfolgt an einem porösen, mit einem Katalysator beschichteten Innerrohr. Es handelt sich bei der Umsetzung um eine endotherme Reformierreaktion. Hinweise auf Vorrichtungen zur Durchführung von exothermen Reaktionen finden sich nicht.

Die DE 39 40 700 A1 betrifft einen katalytischen Reaktor mit einem koaxialen Doppelrohraufbau mit einem Reaktionsfluideinlass und einem Reaktionsfluidauslass an dem einen Ende des Reaktors. Das andere, verschlossene Ende des äußeren Reaktors ragt in einen Heizbehälter hinein. Das Reaktionsfluid wird durch einen mit einem Katalysator gefüllten Ringraum geleitet und anschließend durch das innere Rohr abgeleitet. Es handelt sich also um einen einstufigen Reaktor für eine endotherme Reaktion, insbesondere einen Dampfreformierreaktor zur Herstellung von Wasserstoff. Über nachgeschaltete Reaktoren, in denen eine exotherme Reaktion stattfindet, ist nichts angegeben.

Aus der DE 69420604 T2 (EP 0 615 949 B1) ist eine Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff durch Wasserdampf-Reformierung in einem Festbettkatalysator bekannt. Der Wasserstoff wird mit Hilfe einer für Wasserstoff selektiv durchlässigen Trennwand abgetrennt und aufgefangen. Die Vorrichtung enthält einen Außen-

zylinder, einen Zwischenzylinder und einen Innenzylinder, zwischen denen Ringräume gebildet sind. Im Innenzylinder befindet sich ein Brenner. Die Vorrichtung wird zur Durchführung einer endothermen Reaktion verwendet. Es finden sich keine Hinweise über exotherme Reaktionen.

Aus der DE 198 32 386 A1 ist ein Reformierreaktor, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol in einem Brennstoffzellenfahrzeug bekannt, welches eine Reformierstufe enthält, in welcher eine endotherme Reformierreaktion durchgeführt wird. An die Reformierstufe schließt sich eine CO-Shiftstufe an. Es ist ferner eine katalytische Brennereinheit vorgesehen, die eine mit der Reformierstufe in Wärmekontakt stehenden Heizbereich und einen dem Heizbereich vorgeschalteten, mit der CO-Shiftstufe in Wärmekontakt stehenden Kühlbereich mit gegenüber dem Heizbereich geringerer Verbrennungskatalysatoraktivität enthält. Das Brenngas wird im Gegenstrom zu dem die CO-Shiftstufe durchströmenden Reformatorredukts und zu dem die Reformierstufe durchströmenden Ausgangsstoffgemisch durch einen Kühlbereich und den anschließenden Heizbereich hindurchgeleitet. Über die Ausbildung des Katalysators für die CO-Shift-Reaktion finden sich keine Hinweise.

Aus der DE 197 13 242 A1 ist ein Reformierungsreaktor zur Wasserdampfreformierung von Methanol bekannt, der zweistufig mit einer ersten eintrittsseitigen Reaktorstufe und einer an diese in Gasströmungsrichtung direkt anschließenden zweiten austrittsseitigen Reaktorstufe ausgelegt ist, wobei die beiden Reaktorstufen in einem gemeinsamen Reaktorgehäuse untergebracht und mit einer durchgehenden Katalysatorschüttung befüllt sind. Eine der beiden Reaktorstufen wird beheizt, während die andere Reaktorstufe unbeheizt bleibt. Die unbeheizte zweite Stufe kann als

Shiftstufe wirken. Zudem kann die Wärme der exothermen Shift-Reaktion die endotherme Methanolreformierung unterstützen. Das Katalysatormaterial liegt in Form einer Schüttung vor.

Die DE 196 24 433 C1 betrifft einen Reformierreaktor, insbesondere zur Wasserdampfreformierung von Methanol, mit drei seriell angeordneten Reaktorstufen, von denen jede mit einer Katalysatorpelletschüttung beladen ist. Die mittlere Reaktorstufe wird durch Beheizung auf einer für die Durchführung der Reformierungsreaktion geeigneten Temperatur gehalten, während die beiden anderen Reaktorstufen unbeheizt bleiben. In der unbeheizten austrittsseitigen Reaktorstufe findet eine Shift-Reaktion statt. Die Katalysatorpellets können durch Abrieb aufgrund von Erschütterungen, wie sie beim Einsatz in Kraftfahrzeugen während des Fahrbetriebs auftreten, beschädigt werden. Weiterhin haben die Katalysatorpellets einen höheren Strömungswiderstand als ein Wabenkörper.

Aus der DE 100 57 420 A1 ist ein mehrstufiger Shift-Reaktor zur Reduzierung des Kohlenmonoxidgehalts in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom bekannt, der in Strömungsrichtung hintereinander wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörper enthält, welche eine Wabenstruktur mit Kanälen aufweisen. Die Katalysator-Trägerkörper sind als Vollzylinder ausgebildet. Beschrieben wird ferner eine Vorrichtung zur partiellen Oxidation eines kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes.

Wenn die in der Shiftstufe verwendeten Katalysatoren in Form von Vollkörpern vorliegen, hat es sich für die Gasreinigung als problematisch herausgestellt, dass sich aufgrund der exothermen Shift-Reaktion ein radiales Temperaturgefälle von innen nach außen einstellt, das etwa 60 bis 70°C betragen kann. Dies führt

dazu, dass die Reinheit des Gases davon abhängt, welcher Querschnittsbereich gerade durchströmt wird. Insbesondere ist der CO-Gehalt des Gasgemisches wegen der Verschiebung des Gleichgewichts in der wärmeren Mitte des Wabenkörpers höher als an der kühleren Peripherie.

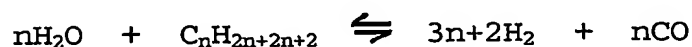
Der Erfindung liegt mithin die Aufgabe zugrunde, bei einer Vorrichtung der eingangs genannten Art in konstruktiver Hinsicht auf möglichst einfache Art und Weise dafür zu sorgen, dass das aus der Reformierstufe austretende Gasgemisch (Reformergas) eine möglichst gleichmäßige und vollständige Reinigung (Verminderung des CO-Gehalts) erfährt, und zwar unabhängig davon, welchen (radialen) Bereich der Katalysatorstufe(n) es nach der Reformierung durchströmt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einer Vorrichtung gelöst, die (a) eine beheizte Dampfreformierstufe zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte; (b) mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shiftstufe); und (c) eine der (den) Konvertierungsstufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte enthält; diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Konvertierungsstufe(n) und die Feinreinigungsstufe als Hohlkörper mit einem Ringraum zur Aufnahme der entsprechenden Katalysatoren ausgebildet sind.

Die Dampfreformierstufe ist vorzugsweise als Hohlkörper, vorzugsweise als Hohlzylinder, mit einem Mantelraum,

vorzugsweise einem Ringraum, zur Aufnahme des Reformierkatalysators ausgebildet; im Mantelraum ist eine Heizvorrichtung angeordnet. Die Heizvorrichtung ist vorzugsweise als Brenner ausgebildet. Vorzugsweise schließt der Ringraum der (ersten) Konvertierungsstufe unmittelbar an den Ringraum der Dampfreformierstufe und der Ringraum der Feinreinigungsstufe unmittelbar an den Ringraum der (letzten) Konvertierungsstufe unter Ausbildung eines über alle Stufen durchgehenden Ringraumes an.

In der Dampfreformierstufe (a) findet eine endotherme Reaktion entsprechend der Gleichung



statt. Die Temperatur in der Reformierstufe beträgt im allgemeinen etwa 500 bis 800°C, vorzugsweise etwa 600°C. Der bevorzugte Kohlenwasserstoff ist Methan ($n = 1$); es können aber auch höhere, noch verdampfbare Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die im Benzinbereich ($n = 6$ bis 8) liegen. Statt der Kohlenwasserstoffe können auch andere organische Verbindungen, wie Methanol verwendet werden. Bei einem Wasserdampfüberschuss wird in der Reformierstufe bereits ein Teil des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid umgewandelt. Unter dem Begriff "weitere Reformer-Produkte" versteht man Kohlendioxid und nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe.

In der Stufe zur katalytischen Konvertierung (b) (Shiftstufe) findet folgende exotherme Reaktion statt:

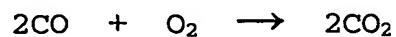


Die Shiftreaktion wird gewöhnlich in eine Hochtemperatur-Shiftstufe bei Temperaturen im Bereich von 230 bis 300°C und in einer getrennten Tieftemperatur-Shiftstufe etwa 250 bis 270°C durchgeführt. Der CO-Gehalt nach der ersten Stufe beträgt etwa 1,5 bis 3,0 Vol.-%, nach der zweiten Stufe etwa 0,3 bis 0,6 Vol.-%. In der Hochtemperatur-Shiftstufe können folgende Katalysatoren verwendet werden: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, CuO/ZnO (Cr_2O_3), Pt auf den Oxiden vierwertiger Metalle (TiO_2 , ZrO_2). Als Katalysatoren in der Tieftemperatur-Shiftstufe können verwendet werden: Pt auf TiO_2 und/oder ZrO_2 und/oder CrO_2 (allgemein vierwertige Metalle) und/oder CuO/ZnO .

Das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Anteil am Eingang der Reformierstufe beträgt etwa 3 bis 4:1, insbesondere 2,8 bis 4:1. Unterhalb eines Verhältnisses von 2,8:1 findet im allgemeinen eine Verkokung statt. Ein Dampfüberschuss ist auch wegen der Gleichgewichtseinstellung erforderlich. Die Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Shiftstufe können auch in einer Stufe vereinigt werden.

Da das Gasgemisch am Ausgang der Tieftemperatur-Shiftstufe noch etwas Kohlenmonoxid enthält, wird eine Feinreinigungsstufe (c) nachgeschaltet. Die Feinreinigung kann nach zwei Methoden erfolgen:

1.) selektive Oxidation des CO im Wasserstoffstrom (SelOx-Stufe) mit einem Pt- oder Ru-Katalysator, wobei nur sehr wenig Luft zugesetzt wird, nach der Reaktionsgleichung:



2.) Selektive Methanisierung des CO, nach der Reaktionsgleichung:



Nach beiden Reaktionen, die exotherm sind, wird der Kohlenmonoxidgehalt im allgemeinen auf < 100 ppm herabgesetzt. Die Temperatur in der Feinreinigungsstufe (c) beträgt etwa 200 bis 250°C.

Das bei der Reaktion (2) gebildete Methan stört beim Einsatz in einer Brennstoffzelle nicht. Der CH₄-Gehalt beträgt einschließlich des in der Reformierstufe nicht umgesetzten Methans etwa 1 bis 4 Vol.-%.

In der nachfolgenden Beschreibung werden, soweit passend, die Shiftstufe(n) und die Feinreinigungsstufe kurz als "Katalysatorstufen" bezeichnet.

Die in den einzelnen Stufen verwendeten Hohlkörper sind vorzugsweise Hohlzylinder. Es können aber auch Hohlkörper mit beispielsweise dreieckigen, rechteckigen oder mehreckigen Hohlquerschnitten verwendet werden.

Dadurch, dass die der Reformierstufe nachgeschalteten Katalysatorstufen bevorzugt als Hohlzylinder mit einem Ringraum ausgebildet sind, bildet sich über dem Durchströmungsquerschnitt der einzelnen Katalysatorstufen in jeder Stufe ein im wesentlichen isothermes, radiales Temperaturprofil aus, da bei gleicher Strömungsquerschnittsfläche, verglichen mit der eines vollzylindrischen Katalysatorkörpers, der Abstand zwischen den Randbereichen deutlich geringer ausfällt.

Die Temperaturverteilung in den hohlzylindrischen Katalysatorstufen ist in radialer Richtung günstiger, d.h. der Temperatur-

gradient ist wesentlich kleiner als bei herkömmlichen Vollzylinderwaben. Da für den Betrieb der Brennstoffzelle in den Katalysatorstufen ferner nur geringe Temperaturfenster zugelassen werden können, da anderenfalls der Kohlenmonoxidanteil zu stark ansteigen würde, ist diese Katalysatorkonfiguration besonders gut geeignet.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung besteht darin, dass die Hohlzylinder der aufeinanderfolgenden Stufen unmittelbar aneinander angrenzen, so dass keine gesonderten Zu- und Ableitungen sowie Umlenkeinrichtungen zwischen den einzelnen Stufen erforderlich sind.

Als Heizvorrichtung in der Dampfreformierstufe wird vorzugsweise ein Brenner verwendet, der zweckmäßig zentral im Hohlzylinder der Reformierstufe angeordnet ist.

Vorzugsweise beträgt die Querschnittsdicke des hohlzylindrischen Katalysatorkörpers etwa 2 bis 20 % des Außendurchmessers des Hohlzylinders.

Der Katalysator in mindestens einem der Ringräume der einzelnen Stufen ist vorzugsweise in einer Wabenstruktur angeordnet. Hierbei können z.B. keramische Waben verwendet werden. Vorzugsweise sind die Katalysatoren jedoch auf einer Strömungskanäle begrenzenden (korrugierten) Metallfolie angeordnet.

Zur weiteren Vergleichmäßigung des radialen Temperaturprofils der hohlzylindrischen Katalysatorstufen und zur Verbesserung des Stoffaustausches innerhalb der Hohlzylinder sind in der die Strömungskanäle begrenzenden Metallfolie zwischen den einzelnen Strömungskanälen vorzugsweise Perforationen vorgesehen. Dies

bewirkt, dass die Gasgemische in den einzelnen Katalysatorstufen nicht nur axial, sondern zum Temperatúrausgleich auch in gewissen Grenzen quer durch die Katalysatorstufen strömen können. Die Perforationen bewirken eine Erhöhung der Turbulenz, so dass die Gasgemische im Innenbereich des Hohlzylinders mit den Gasgemischen in dessen Außenbereich, die eine etwas andere Zusammensetzung haben, gut durchgemischt werden.

Die Hauptströmungsrichtung des Wasserstoffs und der Reformer-Produkte innerhalb des Hohlkörpers ist vorzugsweise im wesentlichen parallel zu dessen Achse orientiert.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht ferner darin, dass im Inneren des (der) Hohlkörper(s) der Katalysatorstufe(n) mindestens ein Strömungskanal vorgesehen ist, der vorzugsweise einen Ringraum darstellt. Dieser Strömungskanal dient dabei zur Zufuhr und Vorwärmung der die zur Reformierung erforderlichen Kohlenwasserstoffe entgegen der Strömungsrichtung der aus der (den) Katalysatorstufe(n) kommenden gasförmigen Produkte. Durch diesen Wärmeaustausch mit dem Kohlenwasserstoff wird die in der (den) weiteren Katalysatorstufe(n) entstehende exotherme Wärme gleichmäßig abgeführt, so dass das Temperaturgefälle auch in der axialen Richtung geringer wird. Der Strömungskanal kann auch einen Ringraum darstellen.

Vorzugsweise ist zumindest zwischen der (den) Konvertierungsstufe(n) und der Dampfreformierstufe und gegebenenfalls auch zwischen der letzten Konvertierungsstufe und der Feinreinigungsstufe ein indirekter Wärmeaustauscher vorgesehen, durch den das für die Dampfreformierung erforderliche Wasser im Gegenstrom zu den aus der (den) Konvertierungsstufe(n) und gegebenenfalls auch aus der Feinreinigungsstufe kommenden gasförmigen Produkte geführt

ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, einschließlich einiger vorteilhafter Weiterbildungen wird nachfolgend anhand der zeichnerischen Darstellung eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In Figur 1 ist die erfindungsgemäße Vorrichtung im Schnitt (ohne umlaufende Kanten) als Prinzipskizze dargestellt. Diese umfasst eine Reformierstufe 1 zur Umsetzung der gasförmigen bzw. verdampfbaren Kohlenwasserstoffe (insbesondere Methan) mit Wasserdampf zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weiteren Reformer-Produkten (Reformat), wobei die Reformierstufe bei dieser bevorzugten Ausführungsform in Form eines Hohlzylinders ausgebildet und darin ein Reformer-Brenner 4, (beispielsweise ein Gasflächenbrenner) zentral angeordnet ist (Wärmeentwicklung gestrichelt angedeutet). Zur chemischen Aufbereitung, d.h. zur Verminderung des Kohlenmonoxidgehalts der Reformer-Produkte, sind der Reformierstufe 1 drei Katalysatorstufen nachgeschaltet, wobei die Katalysatorstufe 2a eine Hochtemperatur-Shiftstufe (HTS-Stufe), die Stufe 2b eine Tieftemperatur-Shiftstufe (LTS-Stufe) und die Stufe 3 eine Gasreinigungsstufe (entweder eine SelOx- oder Methanisierungsstufe) darstellt.

Bei Verwendung einer SelOx-Stufe, bei der das restliche Kohlenmonoxid unter Luftzufuhr selektiv oxidiert wird, ist vorzugsweise vorgesehen, dass diese mit einer gleichmäßig über den Umfang des Ringraums verteilt angeordneten Luftzuführung 9 (schematisch dargestellt) versehen ist, wobei diese besonders bevorzugt als Ringleitung mit verteilt angeordneten Austrittsdüsen ausgebildet ist.

Im Hohlraum der hohlzylinderförmigen Katalysatorstufen 2a, 2b, 3 ist ein Strömungskanal 5 vorgesehen. Durch den Strömungskanal 5 werden die gasförmigen bzw. verdampfbaren Kohlenwasserstoffe in Pfeilrichtung zur Vorwärmung entgegen der Strömungsrichtung der Reformier-Produkte geführt, d.h. die an den Katalysatorstufen 2a, 2b und 3 bei den exothermen Reaktionen anfallende Wärme wird direkt dazu verwendet, um die Reformierprodukte zu erwärmen. Die Ausgestaltung des Strömungskanals 5 als Ringkanal (nicht dargestellt) hat den Vorteil, dass die Kohlenwasserstoffe gleichmäßiger erwärmt werden.

Zur Trennung des hohlzylindrischen Reformerraums vom Strömungskanal 5 ist eine Trennwand 7 vorgesehen, d.h. das Kohlenwasserstoffgas tritt über den schematisch dargestellten Anschluss 8 in die Reformierstufe 1 ein.

Um schließlich auch das für die Reformierreaktion erforderliche Wasser vorzuheizen, sind zwischen den Stufen 1 und 2a, zwischen den Stufen 2a und 2b und am Ende der Stufe 3 Wärmetauscher 6 (beispielsweise Wendelrohrwärmetauscher) vorgesehen, die einerseits vom Prozesswasser durchströmt werden und die andererseits thermisch mit dem Strömungskanal 5 in Verbindung stehen. Ein weiterer Wärmeaustauscher kann zwischen den Stufen 2b und 3 vorgesehen sein.

Durch die bisher beschriebenen Ausgestaltungen ist das Problem der radial ungleichmäßigen Temperaturverteilung im wesentlichen gelöst. Als problematisch hat sich aber darüberhinaus noch herausgestellt, dass innerhalb der Konvertierungsstufe(n) sowie in der Feinreinigungsstufe in axialer Richtung aufgrund der exothermen Shift-Reaktion bzw. bei der selektiven Oxidation oder Methanisierungsreaktion ebenfalls eine Verungleichmäßigung des

Temperaturprofils und damit eine Verschlechterung der Gasqualität resultiert. Um dieses Problem zu lösen, wird deshalb vorgeschlagen ein die Konvertierungsstufe(n) von außen umschließendes Strömungsführungsgehäuse für ein Kühlmedium zur Kühlung der Konvertierungsstufe(n) vorzusehen, wobei das Kühlmedium vorzugsweise Wasser oder einen Kohlenwasserstoff darstellt, die in Dampf- form der Dampfreformierungsstufe zuführbar sind. Die Verwendung eines Strömungszuführungsgehäuses ist nicht auf die vorstehend beschriebene, erfindungsgemäße Vorrichtung beschränkt, sondern kann auch in bekannten Vorrichtungen, bei denen die Katalysator- stufe(n) als Vollkörper ausgebildet sind, verwendet werden, um den axialen Temperaturgradienten zu minimieren.

Durch das Kühlmedium wird die bei der Umwandlung von Kohlenmono- xid in Kohlendioxid entstehende Wärme abgeführt. Wie ~~erfunden~~ ~~beschrieben~~ ausführlich beschrieben wird, bilden also einerseits die ~~Ober-~~ ~~fläche~~ fläche des Wabenkörpers auf der (den) Shiftstufe(n) (bzw. eine entsprechende Ummantelung) und andererseits die Wand des Strö- mungsführungsgehäuses die Flankierungen des Kanals für das Kühl- medium, der gleichzeitig noch den Vorteil mit sich bringt, dass die in der (den) Shiftstufe(n) anfallende Wärme gezielt abge- führt werden kann und nicht nutzlos an die Umgebung abgegeben wird. Aufgrund der Außenmantelkühlung ergibt sich eine erhebli- che Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils, d.h. durch die Kombination aus Außenmantelkühlung und Ausbildung des Kata- lysators als Hohlzylinder wird an jeder Stelle der Shiftstufe(n) ein konstantes Verhältnis zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendi- oxid erhalten.

Vorzugsweise weist das Strömungszuführungsgehäuse Zu- und Ab- fuhranschlüsse für das Kühlmedium auf und ist wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der

Konvertierungsstufe(n) ausgebildet. Ist dabei auf der Eintrittsseite der ersten Shiftstufe mit einer starken Wärmeentwicklung zu rechnen, begünstigt ein Gleichstrombetrieb aufgrund des größeren thermodynamischen Temperaturabstandes der beteiligten Medien die Kühlwirkung und somit einen Betrieb in Richtung einer gleichmäßigen axialen Temperaturverteilung in der Shiftstufe. Entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall des Gegenstroms.

Ferner kann wahlweise zum Vorheizen des der Reformierstufe zugeführten Wassers und/oder der Kohlenwasserstoffe dieses bzw. diese als Kühlmedium dem Strömungsführungsgehäuse zugeführt werden, wozu das Strömungsführungsgehäuse vorzugsweise abfuhranschlusseitig hydraulisch mit dem Edukteingang der Reformierstufe verbunden ist.

Ferner kann wahlweise an den Zu- und/oder Abfuhranschlüssen des Strömungsführungsgehäuses ein Regelventil zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen sein. Zusammen mit einem nach der (den) Katalysatorstufe(n) im Strömungsweg des Wasserstoffs und der übrigen Reformier-Produkte angeordneten Temperatursensor und einer übergeordneten Regeleinrichtung ist eine an der Austrittstemperatur des aus der Katalysatorstufe kommenden Gemisches orientierte Wasserstromeinstellung des Kühlmediums möglich, das wie gesagt, auch aus den Reformier-Edukten gebildet sein kann.

Die zuletzt erläuterte Ausführungsform ist nachfolgend anhand der zeichnerischen Darstellung eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Figur 2 im Schnitt eine erfindungsgemäße Ausführungsform mit einem Strömungsgehäuse zur Außenmantelkühlung der Shiftstufe.

Figur 3 einen Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Figur 2 entlang der Linie A - A.

Figur 2 zeigt die erfindungsgemäße Ausführungsform im Längsschnitt. Diese Vorrichtung enthält eine Reformierstufe 1, die als hohlzylindrischer Körper ausgebildet ist, in dessen freiem Zentrum ein Gasbrenner 4 zur Erzeugung der für die Reformierung erforderlichen Wärme angeordnet ist. Der Reformierstufe 1 ist eine hohlzylindrisch ausgebildete Konvertierungsstufe 2 (einstufig) sowie gegebenenfalls eine (nicht dargestellte) Feinreinigungsstufe nachgeschaltet. Die Wasserstofferzeugung geschieht nach folgenden Schritten. Zunächst werden der Reformierstufe 1 Kohlenwasserstoff und Wasserdampf zugeführt und dort mit Hilfe der Wärme des Gasbrenners 4 (Temperatur etwa 800°C) in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und etwas Kohlendioxid) umgewandelt. Am Ausgang der Reformierstufe 1 wird das Produktgas mit Hilfe des Wärmetauschers 6 auf eine für die katalytische Shift-Reaktion zur Reduzierung des Kohlenmonoxidanteils geeignete Temperatur abgekühlt. In der Shiftstufe 2 erfolgt anschließend die Umwandlung des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid bei einer Temperatur im Bereich von etwa 250 bis 300°C. Nach der Shiftstufe 2, der wie erwähnt, je nach der erforderlichen Reinheit des Produktgases auch eine weitere Feinreinigungsstufe nachgeschaltet sein kann, gelangt das praktisch kohlenmonoxid-freie Gas über die Produktgasleitung 12 zur Brennstoffzelle (nicht dargestellt).

Zur Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils innerhalb der Shiftstufe 2 ist ein diese von außen umschließendes Strömungsführungsgehäuse 10 für ein Kühlmedium vorgesehen. Wie insbesondere aus Figur 3 ersichtlich, ist das Strömungsführungsgehäuse 10 gewissermaßen als ein die Katalysatorstufe 2 umschlie-

ßender, zylindrischer Mantel ausgebildet, der einen vom Kühlmedium durchströmten, konzentrischen Ringspalt begrenzt. Selbstverständlich sind aber auch andere Gestaltungen des Gehäuses realisierbar. Wesentlich ist, dass eine ausreichende Wärmeabfuhr von der äußeren Peripherie der Katalysatorstufe 2 gewährleistet ist. Hierbei ist beispielsweise sogar eine die Katalysatorstufe 2 umschließende Rohrwendel geeignet, die allgemein ausgedrückt, auch nichts anderes als das Strömungsführungsgehäuse 10 ist. Weiterhin ist in Figur 2 dargestellt, dass das Strömungsführungsgehäuse 10 Zu- 13 und Abfuhranschlüsse 14 für das Kühlmedium aufweist und vom Kühlmittel im Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der Katalysatorstufe 2 durchströmbar ausgebildet ist. Als Kühlmedium wird dabei vorzugsweise das für den Reformierprozess ohnehin erforderliche Wasser verwendet, das durch das erfindungsgemäße Strömungsführungsgehäuse 10 vorteilhaft leicht vorgeheizt zum Eingang der Reformierstufe 1 gelangt. Bei Bedarf kann aber auch das für den Reformierprozess erforderliche Kohlenwasserstoffgas zusammen mit dem Wasser über den Zufuhranschluss 13 dem Strömungsführungsgehäuse 10 zugeführt und dort vorgeheizt werden.

Zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums ist bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel vorzugsweise am Zufuhranschluss 13 ein Regelventil 15 vorgesehen, das in eine Leitung mit einer übergeordneten Regeleinrichtung 16 in Verbindung steht. Gleichzeitig ist vorzugsweise nach der Katalysatorstufe 2 im Strömungsweg des Wasserstoffs der übrigen Reformier-Produkte ein Temperatursensor 17 angeordnet, der seinerseits zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums über die übergeordnete Regeleinrichtung 16 mit dem Regelventil 15 verbunden ist. Auf diese Weise kann also in Abhängigkeit von der Produktgas-Austrittstemperatur die

Kühlleistung an der Mantelfläche der Katalysatorstufe 2 in gewissen Grenzen variiert werden.

Schließlich ist vorzugsweise im Inneren der hohlzylindrisch ausgebildeten Katalysatorstufe 2 ein weiterer Kühlmittelkanal 5 angeordnet, der vorzugsweise und wahlweise von Wasser und/oder vom Kohlenwasserstoffgas durchströmbar ist. Die Zufuhr des Kühlmediums erfolgt dabei über die Anschlussleitung 18. Die Abfuhrleitung ist, da ohne weiteres vorstellbar, nicht dargestellt.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, enthaltend

- a. eine beheizte Dampfreformierstufe (1) mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformer-Produkte;
- b. mindestens eine der Dampfreformierstufe (1) nachgeschaltete Stufe (2a, 2b) zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shift-Stufe); und
- c. eine der(den) Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe (3) zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte,

dadurch gekennzeichnet, dass die Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) und die Feinreinigungsstufe (3) als Hohlkörper mit einem Ringraum zur Aufnahme der entsprechenden Katalysatoren ausgebildet sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dampfreformierstufe (1) als Hohlkörper, vorzugsweise als Hohlzylinder, mit einem Mantelraum, vorzugsweise einem Ringraum, zur Aufnahme des Reformierkatalysators ausgebildet ist und eine Heizvorrichtung (4) im Mantelraum angeordnet ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizvorrichtung (4) als Brenner ausgebildet ist.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Ringraum der (ersten) Konvertierungsstufe (2a) unmittelbar an den Ringraum der Dampfreformierstufe (1) und der Ringraum der Feinreinigungsstufe (3) unmittelbar an den Ringraum der (letzten) Konvertierungsstufe (2b) unter Ausbildung eines über alle Stufen (1, 2, 2a, 3) durchgehenden Ringraums anschließt.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Querschnittsdicke des durchgehenden Ringraumes etwa 2 bis 20 % des Außendurchmessers des Hohlkörpers beträgt.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in mindestens einem der Ringräume in einer Wabenstruktur, vorzugsweise auf einer Strömungskanäle begrenzenden (korrugierten) Metallfolie angeordnet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verbesserung des Stoffaustausches zwischen den Strömungskanälen Perforationen vorgesehen sind.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren des (der) Hohlkörper(s) mindestens ein Strömungskanal (5) vorgehen ist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptströmungsrichtung des Wasserstoffs und der Reformier-Produkte innerhalb des Hohlkörpers im Wesentlichen

parallel zu dessen Achse orientiert ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Strömungskanal (5) einen Ringraum darstellt.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Strömungskanal (5) zur Zufuhr und Vorwärmung der Kohlenwasserstoffe entgegen der Strömungsrichtung der aus der(den) Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) und der Feinreinigungsstufe (3) kommenden gasförmigen Produkte ausgebildet ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwischen der(den) Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) und der Dampfreformierstufe und gegebenenfalls auch zwischen der Konvertierungsstufe (2b) und der Feinreinigungsstufe (3) ein indirekter Wärmeaustauscher vorgesehen ist, durch den(die) das für die Dampfreformierung erforderliche Wasser im Gegenstrom zu den aus der(den) Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) und gegebenenfalls auch aus der Feinreinigungsstufe (3) kommenden gasförmigen Produkte geführt ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinreinigungsstufe (3) wahlweise als selektive Oxidationsstufe (SelOx-Stufe) oder als Methanisierungsstufe ausgebildet ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die SelOx-Stufe mit einer gleichmäßig über den Umfang des Ringraumes der Feinreinigungsstufe (3) angeordneten Luftzuführung (9) versehen ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Luftzuführung (9) als Ringleitung mit verteilt angeordneten Austrittsdüsen ausgebildet ist.

16. Vorrichtung, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch eine die Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) von außen umschließende Strömungsführungsgehäuse (10) für ein Kühlmedium zur Kühlung der Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b), wobei das Kühlmedium vorzugsweise Wasser oder Kohlenwasserstoffe darstellen, die in Dampfform der Dampfreformierungsstufe (3) zuführbar sind.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungszuführungsgehäuse (10) Zu- (13) und Abfuhranschlüsse (14) für das Kühlmedium aufweist und wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) durchströmbar aufgebaut ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungsführungsgehäuse (10) abfuhranschlussseitig hydraulisch mit der Reformierstufe (1) edukteingangsseitig verbunden ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass wahlweise an den Zu-(13) und/oder Abfuhranschlüssen (14) des Strömungsführungsgehäuses (10) ein Regelventil (15) zur Massestromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen ist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass am stromabwärtigen Ende des Ringraums der Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) (ein) Temperatursensor(en) (17)

angeordnet ist(sind), der(die) zur MassenstromEinstellung des Kühlmediums über eine übergeordnete Regeleinrichtung (16) mit dem Regelventil (15) verbunden ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren der hohlzylindrisch ausgebildeten Konvertierungsstufe(n) (2a, 2b) ein weiterer Kühlmediumkanal (16) angeordnet ist, der vorzugs- und wahlweise von Wasser und/oder von den Kohlenwasserstoffen durchströmbar ist.

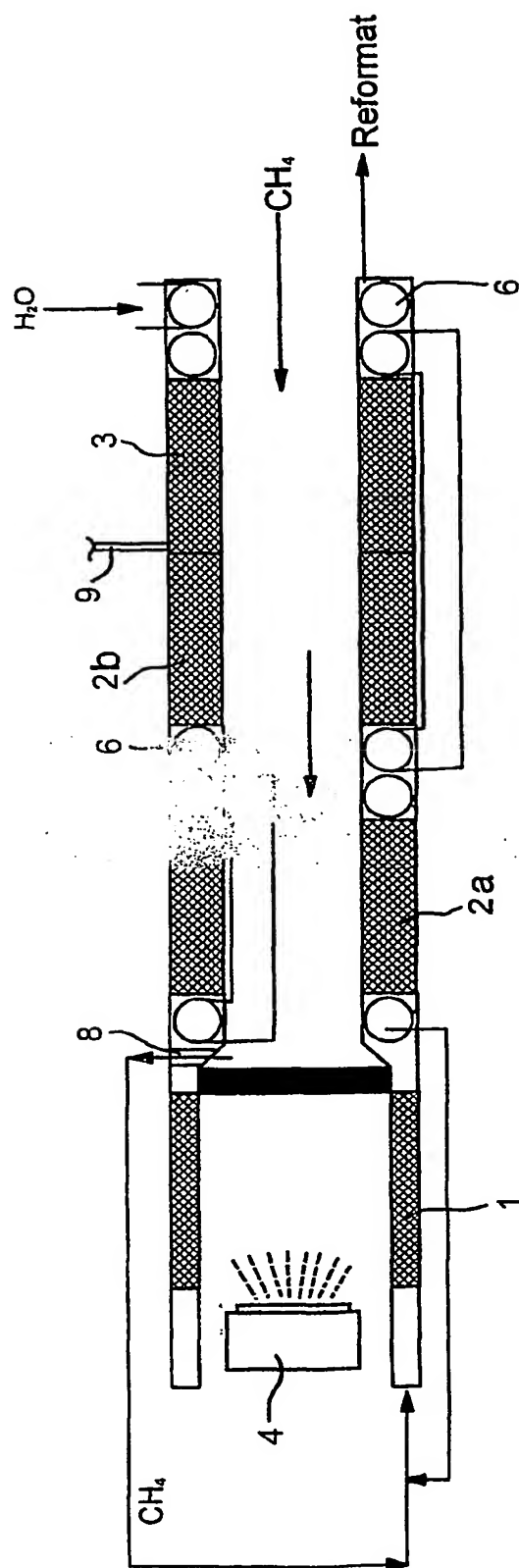


Fig. 1

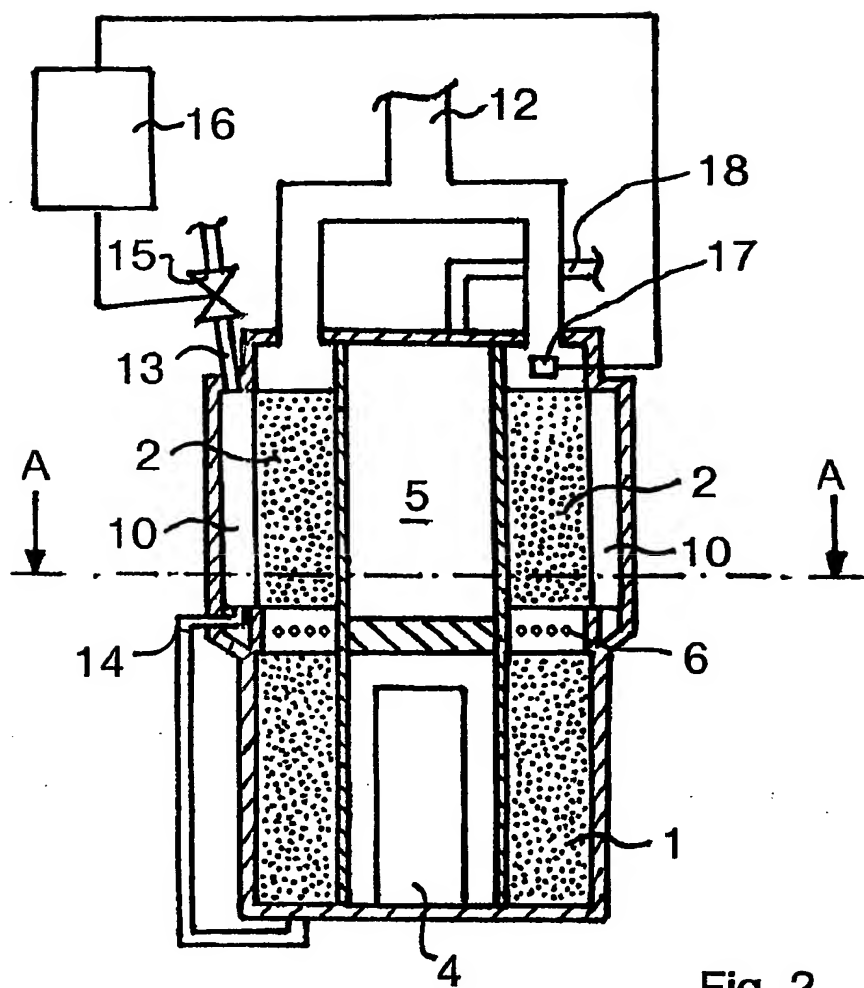


Fig. 2

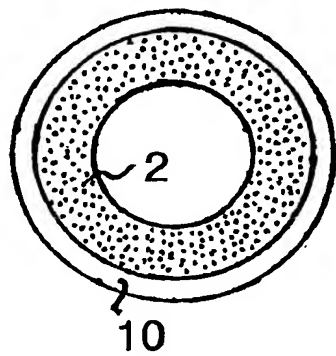


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE 03/00968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/48 C01B3/58 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 922 666 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 16 June 1999 (1999-06-16) figures; examples ---	1-3,5, 8-10,13
X	EP 1 094 031 A (TOKYO GAS CO LTD) 25 April 2001 (2001-04-25) column 1, line 5 - line 10 column 11, line 40 - column 14, line 37; figure 3 ---	1-3,5, 8-10,13, 14
P, X	WO 02 47464 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 20 June 2002 (2002-06-20) page 1, last paragraph - page 2, paragraph 3 page 4, paragraph 2 page 10, paragraph 2 - page 11, paragraph 2 figure 2 --- -/-	1,2,5,9, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf-Bapin, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 162 679 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12 December 2001 (2001-12-12) paragraph '0096! -----	6
A	WO 01 79112 A (SEVENHUIJSEN ERIC ;WENTINCK HENDRIK MARTINUS (NL); SHELL INT RESEA) 25 October 2001 (2001-10-25) page 2, line 25 - line 30 figure 1 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE 03/00968

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0922666	A	16-06-1999	AU 3277097 A	21-01-1998
			CA 2259386 A1	08-01-1998
			EP 0922666 A1	16-06-1999
			JP 3403416 B2	06-05-2003
			US 6413479 B1	02-07-2002
			CN 1223622 A , B	21-07-1999
			WO 9800361 A1	08-01-1998
			KR 2000022546 A	25-04-2000
EP 1094031	A	25-04-2001	AU 3840400 A	02-11-2000
			CA 2335483 A1	26-10-2000
			EP 1094031 A1	25-04-2001
			US 2001029735 A1	18-10-2001
			WO 0063114 A1	26-10-2000
WO 0247464	A	20-06-2002	AU 3102002 A	24-06-2002
			AU 3264302 A	24-06-2002
			CA 2430822 A1	20-06-2002
			WO 0247804 A1	20-06-2002
			WO 0247464 A2	20-06-2002
			US 2002090328 A1	11-07-2002
			US 2002090327 A1	11-07-2002
EP 1162679	A	12-12-2001	JP 3415086 B2	09-06-2003
			JP 2001180906 A	03-07-2001
			JP 2001185183 A	06-07-2001
			JP 2001180905 A	03-07-2001
			JP 2001199702 A	24-07-2001
			JP 2001319675 A	16-11-2001
			EP 1162679 A1	12-12-2001
			CN 1342334 T	27-03-2002
			WO 0148851 A1	05-07-2001
			US 2003035983 A1	20-02-2003
WO 0179112	A	25-10-2001	AU 6220201 A	30-10-2001
			CA 2405927 A1	25-10-2001
			WO 0179112 A1	25-10-2001
			EP 1274650 A1	15-01-2003
			US 2003136051 A1	24-07-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/48 C01B3/58 C01B3/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 922 666 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 16. Juni 1999 (1999-06-16) Abbildungen; Beispiele	1-3,5, 8-10,13
X	EP 1 094 031 A (TOKYO GAS CO LTD) 25. April 2001 (2001-04-25) Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 10 Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 14, Zeile 37; Abbildung 2	1-3,5, 8-10,13, 14
P,X	WO 02 47464 A (TEXACO DEVELOPMENT CORP) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Seite 1, letzter Absatz - Seite 2, Absatz 3 Seite 4, Absatz 2 Seite 10, Absatz 2 - Seite 11, Absatz 2 Abbildung 2	1,2,5,9, 13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Harf-Bapin, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 162 679 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Absatz '0096! ---	6
A	WO 01 79112 A (SEVENHUIJSEN ERIC ;WENTINCK HENDRIK MARTINUS (NL); SHELL INT RESEA) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) Seite 2, Zeile 25 - Zeile 30 Abbildung 1 -----	1-21

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen,

zu denen Patentfamilie gehören

Internationale Kennzeichen

PCT/DE 03/00968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922666	A	16-06-1999	AU 3277097 A	21-01-1998
			CA 2259386 A1	08-01-1998
			EP 0922666 A1	16-06-1999
			JP 3403416 B2	06-05-2003
			US 6413479 B1	02-07-2002
			CN 1223622 A ,B	21-07-1999
			WO 9800361 A1	08-01-1998
			KR 2000022546 A	25-04-2000
EP 1094031	A	25-04-2001	AU 3840400 A	02-11-2000
			CA 2335483 A1	26-10-2000
			EP 1094031 A1	25-04-2001
			US 2001029735 A1	18-10-2001
			WO 0063114 A1	26-10-2000
WO 0247464	A	20-06-2002	AU 3102002 A	24-06-2002
			AU 3264302 A	24-06-2002
			CA 2430822 A1	20-06-2002
			WO 0247804 A1	20-06-2002
			WO 0247464 A2	20-06-2002
			US 2002090328 A1	11-07-2002
			US 2002090327 A1	11-07-2002
EP 1162679	A	12-12-2001	JP 3415086 B2	09-06-2003
			JP 2001180906 A	03-07-2001
			JP 2001185183 A	06-07-2001
			JP 2001180905 A	03-07-2001
			JP 1199702 A	24-07-2001
			JP 1319675 A	16-11-2001
			JP 1162679 A1	12-12-2001
			CN 1342334 T	27-03-2002
			WO 0148851 A1	05-07-2001
			US 2003035983 A1	20-02-2003
WO 0179112	A	25-10-2001	AU 6220201 A	30-10-2001
			CA 2405927 A1	25-10-2001
			WO 0179112 A1	25-10-2001
			EP 1274650 A1	15-01-2003
			US 2003136051 A1	24-07-2003